

⑤ Int. Cl.

C 08 L 9/00

識別記号

庁内整理番号

6714-4J

④ 公開 昭和61年(1986)12月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高強度、高剛性ゴム組成物

⑮ 特 願 昭60-126992

⑯ 出 願 昭60(1985)6月11日

⑰ 発 明 者 青 沼 光 吉 川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社技術開発センター内

⑱ 発 明 者 西 村 浩 一 川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社技術開発センター内

⑲ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高強度、高剛性ゴム組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. 配合剤及びアセナフチレン系単量体を2~60重量%重合して含むジエン系ゴムを原料ゴム中に少なくとも5重量%含有することを特徴とする高強度、高剛性ゴム組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアセナフチレン系単量体を重合して含有する共役ジエン系ゴムを原料ゴム中に含む高強度、高剛性の加硫物を与えるゴム組成物に関するものである。

(従来技術)

従来、ゴム工業ではゴムの強度及び剛性を向上させる方法としてはゴムに、カーボンブラック、シリカ等の微粒子状補強剤を配合する方法及びポリエステルやナイロン等の短繊維をブレンドする方法が広く行われている。しかし、これらの方法では、剛性を高くすべく粒子状補強剤や短繊維のブレンド量を増加していくと強度の低下が起こるという欠点があった。

(発明が解決しようとする問題点)

発明者らは前記の欠点を解決すべく鋭意研究の結果、アセナフチレン系単量体を構成成分として含む共役ジエン系ゴムを使用することにより高強度、高剛性のゴム組成物が得られることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

(問題点を解決するための手段)

本発明のかかる目的は、配合剤及びアセナフチレン系単量体を2~60重量%重合して含む共役ジエン系ゴムを原料ゴム中に少なくとも5重量%含有するゴム組成物を使用することによって達成される。

本発明で使用するアセナフチレン系単量体を重合して含む共役ジエン系ゴム(以下ではアセナフチレン-共役ジエン系ゴムと称することがある)は、(1)単量体としてのアセナフチレン系単量体を共役ジエン系単量体とあるいは共役ジエン系単量体及び共重合可能な他の単量体と共重合させて含むゴム状共重合体、(2)アセナフチレン系単量体のあるいは該単量体及びこれと共重合可能な単量体との重合体ブロックと共役ジエン系ゴムブロックとを同一分子中に有するゴム状ブロック共重合体及び(3)共役ジエン系ゴムにアセナフチレン系単量体のあるいは該単量体及びこれと共重合可能な単量体との重合体をグラフトしたゴム状のグラフト共重合体を包含する。

アセナフチレン系単量体はアセナフチレン及びビニレン基の炭素及びナフタレン環に少なくとも1個の重合性を阻害しない置換基を有するアセナフチレンである。前記の置換基であれば特に制限されないが、例えばアルキル、シクロルキル、アルケニル、アラルキル、アルキニレン、アラルキレン、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、カルボキシ、アルキルカルボキシ、メルカプト、アミノ、N-アルキルアミノ、N, N-ジアルキルアミノ等が挙げられる。

本発明において用いられるアセナフチレン系単量体以外の共役ジエン系ゴムを構成する単量体は、共役ジエン単量体又はこれと共重合可能な単量体との組合わせであり、その具体例としては、例えば1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、1-クロロブタジエン、2-クロロブレン等の共役ジエン単量体、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-クロロスチレン等のスチレン系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート等のアクリレート又はメタクリレート、アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド等の不飽和アミド等が挙げられる。

アセナフチレン系単量体の含有量は前記の重合体中2~60重量%であり、2重量%未満では本発明の効果は得られず、

無機あるいは有機の繊維状補強剤、可塑剤、軟化剤、加工助剤、老化防止剤等の通常のゴム工業で用いられる配合剤が使用でき、種類や量はゴム組成物の目的に応じて適宜決められる。かくして本発明によれば、従来技術に比較して高強度、高弾性のゴムを得ることができる。

本発明のゴム組成物は、アセナフチレン-共役ジエン系ゴムがアセナフチレン系単量体とブタジエンあるいはイソプレンからのゴム状重合体、ブタジエンあるいはイソプレンとスチレンとからのゴム状重合体であるときには高グリーン強度、高反発弾性、低発熱、低摩耗性にすぐれた性質を発現させることができ、またアセナフチレン系単量体とブタジエン及び/又はイソプレンとアクリロニトリルとからのゴム状重合体及び、クロロブレンとからのゴム状重合体等の耐油性ゴムであるときには、耐溶剤性を損なうことなく、高強度、高弾性を加硫物に付与することができる。

本発明のゴム組成物は、各種のタイヤ類、安全バンパー類、ブレーキ部品類、各種ホース類、内装部品類、各種ブーツ類、ベルト類等の自動車用部品、ベルト類、ホース類、ロール類等の工業部品類、防舷材類、マリーナホース類等の船舶、海洋関係材料、オイルウェル用部品等の油井用部品、履物等の用途に適している。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

60重量%を越えるとゴム弾性が失われ樹脂状となる。好ましくは5~40重量%である。残部の共役ジエン系単量体及び共重合可能な単量体の使用割合は原料ゴムとしての他のゴムとの相容性、ゴム組成物の使用目的等によって任意に決めることができるが、得られた共役ジエン系ゴムのガラス転移温度が0℃以下となる範囲であれば特に制限はない。

本発明のアセナフチレン-共役ジエン系ゴムは本発明のゴム組成物において単独であるいは他のゴムとブレンドして原料ゴムとして使用される。原料ゴム中のアセナフチレン-共役ジエン系ゴムの使用量は少なくとも5重量%であり、5重量%未満では高弾性、高弾性のゴム組成物は得られない。好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは20重量%以上である。

本発明によって使用される他の原料ゴムとしてはポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム(天然及び合成の)、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、クロロブレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合ゴム、アクリルゴム等が挙げられる。

本発明のゴム組成物は前記の原料ゴムと配合剤とを通常の混合機を用いて混合することによって得られる。

本発明で使用する配合剤は硫黄又は硫黄供与性化合物と加硫助剤、加硫促進剤等の硫黄加硫系、有機過酸化物加硫系、カーボンブラック、シリカ等の補強剤、炭カル、タルク等の充填剤

#### 重合体の製造例 1

第1表に示す重合処方に従って、内容積1 lのオートクレーブを用い、50℃で単量体の転化率が70%になるまで重合を行った。重合終了後、ラテックスにフェノール系老化防止剤を添加し、多量のメタノール中で凝固した。得られた重合体をフェノール系老化防止剤入りのメタノールで3回洗浄し、減圧乾燥器で乾燥させた。重合体中の結合アクリロニトリル量及び結合アセナフチレン量を<sup>13</sup>C-NMRの測定より求めた。

第1表

単量体 (第3表参照)	100部
ベンゼン	20部
水	250部
ロジン酸カリ	2.5部
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1.0部
硫酸ソーダ	0.2部
過硫酸カリ	0.4部
硫酸	0.1部
トードデシルメルカプタン	0.3部

実施例 1

重合体の製造例1で得られた第3表記載のゴム状重合体を第2表の配合処方に従い、ロール上で、混練してゴム配合組成物を得た。これを160℃で10分間プレス加硫した。加硫物の特性をJIS K6301に従って測定した。結果を第3表に示した。

第2表 (配合処方)

ゴム状重合体 (第3表参照)	100部
亜鉛華 No3	5部
ステアリン酸	1部
硫黄	0.5部
テトラメチルチウラムダイサルファイド	1.5部
N-シクロヘキシル-2-ベンゾ	
チアジルスルフェンアミド	1.5部

第3表

実験No.	比較例		本発明例	
	1	2	3	4
仕込組成	アクリロニトリル ブタジエン アセナフチレン		23 54 23	29 48 23
重合体の組成	アクリロニトリル ブタジエン アセナフチレン	38 62 —	24 55 21	29 45 26
ゴム状重合体No.	(*1)	(*2)	A	B
加硫物性				
引張強さ (kg/cm)	193	215	286	342
伸び (%)	440	430	470	440
100 %引張応力 (kg/cm)	33	42	55	64
硬さ (JIS)	71	75	86	91
体積変化率 (%) (*3)	30	21	19	16

(注)

- (\*1) 日本ゼオン株式会社製 NIPOL DN108  
 (\*2) 日本ゼオン株式会社製 NIPOL DN003  
 (\*3) JIS燃料油Bに40℃で72時間浸漬

## 実施例 2

実施例1のゴム状重合体Bと結合アクリロニトリル量38重量%のアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(日本ゼオン社製 NIPOL DN108)及び結合アクリロニトリル量50重量%のアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(日本ゼオン社製 NIPOLDN003)を第4表記載の割合で混合し、第2表の配合処方に従ってゴム配合物を調製し、これを160℃で10分間プレス加硫して加硫物を得た。実施例1と同様にして加硫物性を測定した。結果を第4表に示す。

第4表

実験 No		本 発 明 例		
		5	6	7
ゴ ム 成 分	ゴム状重合体B	10	50	50
	NIPOL DN108	90	—	—
	NIPOL DN003	—	50	50
加硫物性				
引張強さ (kg/cm)		43	208	231
伸び (%)		490	450	360
100%引張応力 (kg/cm)		13	36	72
硬さ (JIS)		48	73	90
体積変化率 (%)		41	24	22

明細書の浄書(内容に変更なし)

## 重合体製造例 2

内容積11のオートクレブにアセナフチレン100部、ベンゼン100部、ポリジアシルパーオキサイド0.6部を仕込み、50℃で単量体の転化率が20%となるまで重合を行った。多量のメタノールで凝固し、得られた重合体をメタノールで2回洗浄し、減圧乾燥させてパーオキサイド基含有重合体(GPCによりポリスチレン換算の重量平均分子量は10,600)を得た。次いで第5表の重合処方に従って内容積11のオートクレブを用い50℃で単量体の転化率が40%になるまで重合を行った。重合体の製造例1と同様にしてブロック重合体Dを得た。この重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で、38,100であった。

第5表 (重合処方)

スチレン	24部
ブタジエン	76部
ベンゼン	200部
パーオキサイド基含有重合体	30部

明細書の浄書(内容に変更なし)

## 実施例 3

ブロック重合体Dとスチレン-ブタジエン共重合ゴム(日本ゼオン社製 NIPOL1500)とを第7表記載の割合でベンゼンに溶解して混合し、多量のメタノールで凝固し、減圧乾燥した。この混合物を第6表の配合処方に従ってロール上で混合してゴム配合組成物を得た。150℃で30分間プレス加硫して加硫物を得た。実施例1と同様にして加硫物性を測定し、第7表の結果を得た。

第6表 (配合処方)

ゴム混合物(第7表参照)	100部
亜鉛華 No1	5部
ステアリン酸	1部
硫黄	1.5部
テトラメチルチウラムダイサルファイド0.5部	
N-シクロヘキシル-2-ベンゾチア	
ジルスルフェンアミド	1.5部

明細書の浄書(内容に変更なし)

第7表

	比較例	本 発 明 例		
	8	9(*)	10	11
ブロック重合体D	—	100	70	20
NIPOL1500	100	—	30	80
加硫物性				
引張強さ (kg/cm)	210	316	331	253
伸び (%)	380	310	440	360
100%引張応力 (kg/cm)	31	195	117	51
硬さ (JIS)	65	99	90	74

(注)

(\*4) 160℃で10分間のプレス加硫

(\*5) 第6表の配合処方にさらにHAFカーボンブラック40部を配合

## 重合体製造例 3

内容積11のオートクレーブを窒素置換した後、ベンゼン300g、イソブレン300g、n-ブチルリチウム37.5ミリモルを入れ、40℃で2時間重合を行った。このオートクレーブにp-ビニルベンジルクロライドを100ミリモル添加し、15分間反応させた。内容物をメタノール中に注ぎ、液状重合体を分離し、乾燥させた。

明細書の浄書(内容に変更なし)

このゴム100部、酸化亜鉛5部、ステアリン酸1部、HAFカーボンブラック45部、硫黄2.5部、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド0.8部、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール1部をロールで混練し、150℃で20分間加硫した。この加硫物の物性は、引張強さ305kg/cm、伸び560%、100%応力39kg/cm、硬度(JIS)63、反発弾性(トリブソメーター、室温)69%、発熱(フレクソメーター)HBU14.3℃、ピコ摩耗1.91×10mlであった。

比較例として、HAFカーボンブラックを50部に変更した以外は同様な配合、加硫条件でニホールIR2200を評価した結果、引張強さ301kg/cm、伸び590%、100%応力40kg/cm、硬度(JIS)62、反発弾性63%、発熱20.4℃、ピコ摩耗2.03×10mlであった。

本発明のゴムは動的特性のバランスを向上させることがわかる。

特許出願人 日本ゼオン株式会社

この液状重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で9,800であった。

この液状重合体100g、アセナフチレン50g、ベンゼン20gを内容量200mlのガラス製ボトルに採取し、アゾビスイソブチルトリル0.4gを入れて、60℃でアセナフチレン転化率40%になるまで重合した。得られた重合体をフェノール系老化防止剤入りのメタノール中に取り出し、凝固した後に、フェノール系老化防止剤入りのn-ヘキサンで2回洗浄し、真空乾燥してグラフト重合体を得た。このグラフト重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で68,400であった。

別途、アセナフチレンを110℃で70時間熱重合して得た重量平均分子量286,000のポリアセナフチレン10gと前述のグラフト重合体10gをベンゼン中でニホールIR2200(日本ゼオン株式会社製)80gとブレンドし、凍結乾燥してブレンドゴムを得た。

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和60年7月4日

特許庁長官 志賀 学 殿

## 1. 事件の表示

昭和60年特許願第126992号

## 2. 発明の名称

高強度高剛性ゴム組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

名 称 ニホール 日本ゼオン株式会社

代表者 大西三良

## 4. 補正命令の日付 自発

## 5. 補正により増加する発明の数 0

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 2. 補正の内容

オ10頁～オ15頁を別紙オ10頁～オ15頁と差換える。  
(内容に変更なし。浄書のみ。)

